

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 715 843 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

12.06.1996 Patentblatt 1996/24

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: A61K 7/06

(21) Anmeldenummer: 95119001.6

(22) Anmeldetag: 02.12.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 07.12.1994 DE 4443568

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Tropsch, Jürgen, Dr.  
D-67354 Römerberg (DE)

- Sanner, Axel, Dr.  
D-67227 Frankenthal (DE)
- Hössel, Peter, Dr.  
D-67105 Schifferstadt (DE)
- Raubenheimer, Hans-Jürgen  
D-68775 Ketsch (DE)
- Schade, Christian, Dr.  
D-67061 Ludwigshafen (DE)

(54) Als Wirkstoffe in kosmetischen Zubereitungen wie Haarstylingmitteln geeignete quaternierte Copolymerisate

(57) Als Wirkstoff in Haarstylingmitteln geeignete quaternierte Copolymerisate, erhältlich aus N-Vinylimidazolen, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon und gegebenenfalls weiteren Monomeren.

EP 0 715 843 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere, erhältlich durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

(a) 5 bis 50 Gew.-% eines 1-Vinylimidazols oder eines quaternierten 1-Vinylimidazols,

(b) 20 bis 80 Gew.-% N-Vinylcaprolactam,

(c) 10 bis 60 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, und

(d) 0 bis 30 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, welches als Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 20°C aufweist,

und, sofern als Monomer (a) ein nicht quaternisiertes 1-Vinylimidazol eingesetzt wird, anschließende Quaternierung des Polymeren.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung solcher Polymere als Wirkstoffe in kosmetischen Zubereitungen, bevorzugt in haarkosmetischen Zubereitungen, vor allem in Haarstylingmitteln mit Pflegeeigenschaften, sowie haarkosmetische Zubereitungen, enthaltend als Wirkstoff solche Polymere, insbesondere haarkosmetische Zubereitungen in Form von Schäumen.

Haarstylingmittel sollen der Haarfrisur nach Applikation einen starken und dauerhaften Halt vermitteln und zudem ein gutes Haargefühl (guter Griff, gutes Haarvolumen sowie geringe Klebrigkeit des Haares) verursachen, dabei statische Aufladung verhindern und konditionierend wirken, d.h., die Naßkämmbarkeit des Haares positiv beeinflussen.

Diese Vielzahl von Anforderungen wurde bisher nur durch die Kombination von anionischen bzw. neutralen Festigerpolymeren mit kationischen bzw. siliconhaltigen Konditionierungsmitteln oder Conditionerpolymeren erreicht.

In der WO 94/02115 sind Haarstylingmitteln in Form von Schäumen beschrieben, welche gleichzeitig festigend und konditionierend wirken sollen, und deshalb aus einer Mischung aus einem festigenden Polymer, einem polykationischen, konditionierendem Polymer und oberflächenaktiven Mitteln bestehen.

Aus der EP-A 544 158 ist die Verwendung von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis von quaternierten 1-Vinylimidazolen als organische Polyelektrolyte in kosmetischen Zubereitungen bekannt.

Weiterhin sind aus der EP-A 455 081 nicht-quaternierte Copolymere aus 1-Vinylimidazol, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylpyrrolidon bekannt, die sich vor allem für den Einsatz in Haarfestigungsmitteln eignen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, verbesserte Polymere zu finden, die bei Verwendung in Haarstylingmitteln gleichzeitig festigende und pflegende Eigenschaften aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Polymere, deren Verwendung und haarkosmetische Zubereitungen, enthaltend solche Polymere, gefunden.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren sind erhältlich durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

(a) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 20 Gew.-% eines N-Vinylimidazols oder eines quaternierten N-Vinylimidazols,

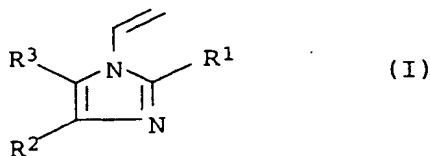
(b) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% N-Vinylcaprolactam,

(c) 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, und

(d) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, das als Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 20°C aufweist,

und, sofern als Monomer (a) ein nicht quaternisiertes N-Vinylimidazol eingesetzt wird, anschließende Quaternierung des Polymeren.

Geeignete N-Vinylimidazole (Monomere (a)) sind 1-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel I,



worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Phenyl steht, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen.

15 Die Vinylimidazole können als freie Basen oder in quaternierter Form eingesetzt werden, wobei die Copolymerisation von quaternierten Vinylimidazolen bevorzugt ist. Setzt man die Vinylimidazole bei der Copolymerisation in Form der freien Basen ein, so erfolgt die Quaternierung nach der Polymerisation.

Zur Quaternisierung des Vinylimidazols eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 22 C-Atomen in der Alkylgruppe, z. B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternierung der Vinylimidazole kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

20 Ganz besonders bevorzugte Monomere der Gruppe (a) sind 3-Methyl-1-vinylimidazolium-chlorid und -methylsulfat. Die Quaternierung der Monomeren oder eines Polieren mit einem der genannten Quaternierungsmittel kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen.

Als Monomere (d) eignen sich beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure wie tert.-Butylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobornylacrylat oder Isobornylmethacrylat oder Acrylamide wie N-tert.-Butylacrylamid oder N-tert.-Octylacrylamid. Geeignet sind ferner Monomere, die in Wasser bei 25°C zu mehr als 5 Gew.-% löslich sind, zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, N-Methylolmethacrylamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinylformamid, Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, Methacrylamid, N-Vinylloxazolidon, N-Vinyltriazol, Hydroxyalkyl(meth)acrylate oder Alkylethylenglycol(meth)acrylate mit 1 - 50 Ethylenglycoleinheiten im Molekül.

Ganz besonders bevorzugt sind Copolymere aus

35 (a) 10 bis 30 Gew.-% 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat,

(b) 40 bis 60 Gew.-% N-Vinylcaprolactam, und

40 (c) 30 bis 50 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon.

Die Herstellung der Polymerisate kann nach dem an sich bekannten Verfahren der radikalisch initiierten Polymerisation erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung als Lösungspolymerisation in Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Mischungen dieser Lösungsmittel. Man wählt die Mengen an Monomeren und Lösungsmitteln zweckmäßigerweise so, daß 15 bis 60 gew.-%ige Lösungen entstehen. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 60°C bis 130°C und bei Normaldruck oder unter Eigendruck.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butyl-2-ethyl-hexanoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind ebenfalls Initiatormischungen oder übliche Redoxinitiatoren. Die Initiatoren können in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomere.

Das Molekulargewicht kann gewünschtenfalls durch den Zusatz von Reglern, beispielsweise Verbindungen, die Schwefel in gebundener Form enthalten, eingestellt werden.

55 Die K-Werte der Polymerisate sollen im Bereich von 10 bis 350, vorzugsweise 50 bis 300 liegen. Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch die Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise der Polymerisationsdauer und der Initiatorkonzentration und der Reglerkonzentration einstellen. Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58-64 (1932) bei 25°C in 0,1 gew.-%iger wäßriger Lösung gemessen.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich zur Verwendung als Wirkstoffe in kosmetischen Zubereitungen, seien es hautkosmetische Zubereitungen wie Flüssigseifen, Körperlotionen, Rasierwasser, Gesichtswasser und anderen kosmetischen Lotionen oder, vor allem haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmitteln für Dauerwellen, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als Spray, Schaum, Gel, Gel-spray oder Mousse appliziert werden.

Die haarkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Polymeren und geeigneten Lösungsmitteln wie Wasser oder Wasser/Alkohol-Gemischen noch in der Kosmetik übliche Zusatzstoffe wie Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe und weitere übliche Additive enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere zur Verwendung in Haarstyling-Mitteln mit pflegenden Eigenschaften. Solche Haarstyling-Mittel können bevorzugt in Form von Schäumen wie Aerosolhaarschäumen oder Pumpschäumen angewandt werden oder als Haargele.

Erfindungsgemäße Haarstyling-Mittel werden vorzugsweise in Form von Schäumen angewandt. Solche für Schäume geeignete Zubereitungen können neben den Polymeren und Wasser oder Wasser/Alkohol-Gemischen als Lösungsmittel ebenfalls noch die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe und übliche Additive enthalten. Für den Fall, daß die Haarstylingmittel als Aerosolschäume angewandt werden, enthalten sie übliche Treibmittel wie Gemische aus Propan/Butan, Dimethylether oder Druckluft. Sollen die Haarstylingmittel als Pumpschäume angewandt werden, so erübrigt sich die Zugabe von Treibmitteln; die Applikation erfolgt dann mit den hierfür üblichen Vorrichtungen.

Eine erfindungsgemäß für die Aerosolschäume geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

(a1) 0,01 bis 10 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Polymers,

(a2) 5 bis 20 Gew.-% eines Treibmittels, beispielsweise Propan/Butan,

(a3) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators, beispielsweise Cetyldimethyl-2-hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat oder Cetheareth-25 (CTFA),

(a4) 0,1 bis 20 Gew.-% an üblichen kosmetischen Hilfsstoffen,

(a5) Wasser oder ein Wasser/Alkohol-Gemisch ad 100 Gew.-%.

Eine für Pumpschäume geeignete Zubereitung kann analog zusammengesetzt sein, jedoch ohne Treibmittel (a2).

Haarkosmetische Zubereitungen, die in Form von Gelen angewandt werden sollen, enthalten noch gelbildende Substanzen wie beispielsweise Carbomere (CTFA).

Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen Haarkosmetik-Polymeren abmischen, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P), Copolymere aus N-tert-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure, Vinylpropionat (z.B. Luviset® CAP), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM).

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere wie Polyquaternium 1 bis x nach INCI, Copolymere aus Vinylpyrrolidon/Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM) Copolymere aus Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaterniert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und 10) Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Besonders geeignet sind als kationische Polymere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/Vinylimidazoliumchlorid 5:95 (Luviquat® FC 905).

Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate. Bevorzugtes neutrales Polymeres ist Polyvinylcaprolactam.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze.

Haarkosmetische Zubereitungen, insbesondere Haarstylingmittel, die die erfindungsgemäßen Polymere als alleinige Wirkstoffe enthalten, weisen neben guten festigenden Eigenschaften auch gute pflegende Eigenschaften auf. Mit solchen Mitteln behandelte Haare vermitteln ein angenehmes Hautgefühl, sind nicht klebrig, gut kämmbar, statisch nicht aufgeladen. Das gute Filmbildevermögen der Polymere ermöglicht eine gute Verteilbarkeit auf dem Haar.

#### Herstellung der Copolymerisate

In einer Rührapparatur mit aufgesetztem Rückflußkühler wurden 300 g Wasser vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 65°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde die Monomerenmischung (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) in 250 g Wasser während 4 Stunden und ein Zulauf aus 2 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 50 g Wasser während 5 Stunden zugegeben. Die Mischung wurde anschließend noch zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine klare Lösung eines Polymerisats.

Tabelle 1

Bsp.	Monomere (a)	N-Vinylcaprolactam (b)	N-Vinylpyrrolidon (c)	Monomere (d)	K-Wert
1	3-Ethyl-1-vinylimidazoliummethysulfat 80 g	162 g	162 g	-	242
2	3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid 40 g	200 g	160 g	-	245
3	3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat 40 g	320 g	40 g	-	233
4	3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat 40 g	180 g	160 g	tert. Butylacrylat 20 g	236
5	3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat 40 g	300 g	40 g	tert. Butylacrylat 20 g	212
6	3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat 40 g	200 g	160 g	-	275
7	3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat 120 g	120 g	160 g	-	256

#### Herstellung von haarkosmetischen Formulierungen

##### Formulierung 1:

03.00 g Polymer gemäß Beispiel 3  
 00.10 g Konservierungsmittel  
 00.40 g Parfümölm\*)  
 00.50 g Cetyldimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat  
 10.00 g Propan/Butan  
 ad 100.00 g Wasser

\*) Parfümölm als Mischung mit PEG-40-hydrogensulfated castor-oil (CTFA) im Gew.-Verhältnis 1:3

## Formulierung 2:

03.00 g Polymer gemäß Beispiel 4  
 00.10 g Konservierungsmittel  
 5 00.40 g Parfümöl\*)  
 00.50 g Cetyldimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat  
 10.00 g Propan/Butan (1/3)  
 ad 100.00 g Wasser

## 10 Formulierung 3:

03.00 g Polymer gemäß Beispiel 5  
 00.10 g Konservierungsmittel  
 00.40 g Parfümöl\*)  
 15 00.50 g Cetyldimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat  
 10.00 g Propan/Butan (1/3)  
 ad 100.00 g Wasser

## Formulierung 4:

20 03.00 g Polymer gemäß Beispiel 2  
 00.10 g Konservierungsmittel  
 00.40 g Parfümöl\*)  
 00.50 g Cetyldimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat  
 25 10.00 g Propan/Butan (1/3)  
 ad 100.00 g Wasser

## Formulierung 5:

30 03.00 g Polymer gemäß Beispiel 6  
 00.10 g Konservierungsmittel  
 00.40 g Parfümöl\*)  
 00.50 g Cetyldimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat  
 10.00 g Propan/Butan (1/3)  
 35 ad 100.00 g Wasser

## Formulierung 6 (Vergleichsbeispiel):

40 03.00 g Polymer aus 50 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 50 Gew.-% N-Vinylimidazoliumchlorid  
 00.10 g Konservierungsmittel  
 00.40 g Parfümöl\*)  
 00.50 g Cetyldimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat  
 10.00 g Propan/Butan (1/3)  
 ad 100.00 g Wasser

45

## Formulierung 7 (Vergleichsbeispiel):

01.00 g Polymer (7a) aus 50 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon/50 Gew.-% N-Vinylimidazoliumchlorid  
 02.00 g Polymer (7b) aus 60 Gew.-% N-Vinyl pyrrolidon/40 Gew.-% Vinylacetat  
 50 00.10 g Konservierungsmittel  
 00.40 g Parfümöl\*)  
 00.50 g Cetyldimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat  
 10.00 g Propan/Butan (1/3)  
 ad 100.00 g Wasser

55

\*) Parfümöl als Mischung mit PEG-40-hydrogensulfated castor-oil (CTFA) im Gew.-Verhältnis 1:3

\*) Parfümöl als Mischung mit PEG-40-hydrogensulfated castor-oil (CTFA) im Gew.-Verhältnis 1:3

## Formulierung 8 (Vergleichsbeispiel)

01.20 g	Polymer (7a)
03.30 g	Polymer (7b)
00.10 g	Konservierungsmittel
00.40 g	Parfümöl*)
00.50 g	Cetyldimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat
10.00 g	Propan/Butan (1/3)
ad 100.00 g	Wasser

## Formulierung 9 (Vergleichsbeispiel):

01.00 g	Polyquaternium-11 (CTFA)
02.00 g	Polymer (7b)
00.10 g	Konservierungsmittel
00.40 g	Parfümöl*)
00.50 g	Cetyldimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat
10.00 g	Propan/Butan
ad 100.00 g	Wasser

## Formulierung 10 (Vergleichsbeispiel)

01.20 g	Polyquaternium-11 (CTFA)
03.30 g	Polymer (7b)
00.10 g	Konservierungsmittel
00.40 g	Parfümöl*)
00.50 g	Cetyldimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat
10.00 g	Propan/Butan (1/3)
ad 100.00 g	Wasser

## Beurteilung der Festigung am Modellkopf bei 65 % relativer Luftfeuchte

Es wurden 300 g Schaum hergestellt. Ein Modellkopf aus mitteleuropäischem Haar wird zweimal mit 14 gew.-%iger wäßriger Lösung von Natriumlauryl ethersulfat gewaschen. Auf dem Kopf wurde ein Scheitel mit dem Kamm gezogen. Auf je eine Hälfte des Kopfes wird eine etwa tennisballgroße Menge eines erfindungsgemäßen Schaumes aufgetragen und gleichmäßig verteilt. Auf die andere Kopfhälfte noch jeweils ein Schaum gemäß eines Vergleichsbeispiels aufgetragen.

Ein zweiter Kopf wurde seitenvertauscht behandelt. Danach wurde mit separaten Kämmen von mindestens zwei Personen die Näßkämmbarkeit des Modellkopfes sowie die Verteilbarkeit des Schaumes auf dem Haar beurteilt (siehe unten). Über Nacht wurden die Köpfe bei Raumtemperatur getrocknet.

Am nächsten Tag beurteilten mindestens zwei Personen die Festigung, die Klebrigkeit und die statische Aufladung der Köpfe. Die Beurteilungen erfolgen nach der in Tabelle 2 angegebenen Notenskala.

Tabelle 2

Beurteilungen:	Note 1	Note 2	Note 3
Näßkämmbarkeit	sehr gut	gut	schlecht
Verteilbarkeit	sehr gut	gut	schlecht
Festigung	sehr gut	gut	schwach
Klebrigkeit	keine	schwach	stark
Aufladung	keine	schwach	stark

Tabelle 3

5	Beurteilung der Festigung					
	Ergebnisse der Halbseitentests (Noten)	Formulierung 1	Formulierung 2	Formulierung 3	Formulierung 4	Formulierung 5
	Naßkämmbarkeit	1	1	1	1	1
10	Verteilbarkeit	1	1	1	1	1
	Festigung	1	1	1	1	1
	Klebrigkeit	1	1	1	1	1
15	Aufladung	1	1	1	1	1
20	Ergebnisse der Halbseitentests (Noten)					
		Formulierung 6	Formulierung 7	Formulierung 8	Formulierung 9	Formulierung 10
	Naßkämmbarkeit	1	2	1	1	1
	Verteilbarkeit	1	1	2	1	1
	Festigung	3	3	2	2	2
	Klebrigkeit	3	2	3	2	3
25	Aufladung	1	2	1	1	1

30 Bestimmung der Curl Retention  
(nach Applikation aus Haarschaumlösung bei 75 % rel. Feuchte)

Formulierungen 1 bis 5 ohne Propan/Butan

35 Es wurden 180 g dieser Lösung hergestellt. Für die Bestimmung der Curl Retention werden Haarsträhnen von 2 g Gewicht und 15,5 cm Länge und aus mittelbraunem europäischen Menschenhaar verwendet.

Bestimmungsmethode

40 Die Haarsträhnen werden 1 Stunde in einer Ethanol/Wasser-Lösung (1:1) aufbewahrt, mit Wasser ausgespült und dann zweimal mit einer wäßrigen Texapon NSO-Lösung (ca. 0,5 % WS) gewaschen. Anschließend werden die Haarsträhnen mit Wasser bei ca. 40°C ausgespült bis keine Seifenbildung mehr erkennbar ist, gekämmt und in Wasser aufbewahrt.

45 Die feuchten Haare werden nun dreimal in die Polymerlösung (siehe oben) eingetaucht, zwischendurch mit den Fingern abgestreift und zwischen Filterpapier ausgedrückt. Danach wird das Haar um einen Teflonstab (12 mm Durchmesser) gewickelt und mit Filterpapier und Gummiring befestigt. Anschließend werden die Haarsträhnen 90 min bei 70°C im Wärmeschrank getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Locken abgestreift an einem eigens hierfür angefertigten Plexiglasgestell aufgehängt und die Lockenlänge (L<sub>0</sub>) an der angebrachten Skala gemessen.

50 Für die Bestimmung eines Curl Retention Wertes sind 10 Haarlocken zu verwenden. Die Locken werden in eine Klimakammer mit 20°C und 75 % rel. Luftfeuchte gegeben. Ihre Längen (L<sub>t</sub>) werden nach 5 Stunden gemessen.

Die Curl Retention errechnet sich wie folgt:

$$\text{Curl Retention in \%} = \frac{L - L_t}{L - L_0} \cdot 100$$

55 L = Länge der Haare (15,5 cm)  
L<sub>0</sub> = Länge der Haarlocke nach dem Trocknen  
L<sub>t</sub> = Länge der Haarlocke nach Klimabehandlung



Als Curl Retention wird der Mittelwert aus den 10 Einzelmessungen nach 5 h bei 20°C und 75 % rel. Feuchte angegeben. Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4

	Formulierungen				
	1	2	3	4	5
Curl Retention (%)	90	84	98	87	87
	Formulierungen				
	6	7	8	9	10
Curl Retention (%)	39	35	35	43	45

#### Bestimmung der Klebrigkeit

Die zu prüfenden Polymere wurden als 20 gew.-% ige wäßrige Lösung mit einem Raket mit 120 µm Spaltbreite auf eine Glasplatte aufgebracht. Der Naßfilm wurde bei 75 % relativer Feuchte und 20°C über Nacht in einem Klimaschrank gelagert.

Auf die mit dem Polymer beschichtete Glasplatte wurde ein Plastic-Carbon-Band (Pelikan 2060, 50 mm breit) gelegt. Mit einem Gummistempel der Shore A-Härte  $60 \pm 5$  wurde mit 250 N für 10 s belastet. Die Prüfung wurde im Klimaschrank bei 75 % rel. Feuchte durchgeführt.

In dem Maß, in dem die Polymeroberfläche klebrig ist, bleibt die Druckfarbe des Carbon-Bandes auf dem Polymerfilm haften (Beurteilung: Noten von 0 = nicht klebrig bis 5 = sehr stark klebrig, >5: Polymerfilm wird von der Glasplatte abgerissen).

	Polymer bzw. Polymermischung aus Formulierung				
	1	2	3	4	5
Klebrigkeit (Note)	0-1	1	0	2	1-2
	Polymer bzw. Polymermischung aus Formulierung				
	6	7	8	9	10
Klebrigkeit (Note)	>5	>5	>5	>5	>5

#### Beispiel 8 bis 12

In den folgenden Beispielen sind Mischungen von Polymeren als Haarschäume formuliert. Die Zusammensetzung der Schäume sowie die Eigenschaften sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Haarschäume						
Alle Rezepturbeispiele enthalten 10 Gew.-% Propan/Butan; 0,4 Gew.-% Parfumöl Carina/Cremophor RH 40; 0,1 Gew.-% Euxyl K 100						
Polymere/Beispiel Nr.	Angaben in Gew.-%	8	9	10	11	12
Copolymer aus Vinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon und Vinylimidazoliummethylsulfat 5:4:1 Gew. Anteile		2	2	1	2	2
Polyvinylcaprolactam		1	-	-	-	-
Copolymer aus Methacrylsäure, Ethylacrylat, tert.-Butylacrylat; 100 % neutralisiert mit Aminomethylpropanol (Luvimer 100 P)		-	1	0,5	-	-
Polyquaternium-16 mit 95 Gew.-% Vinylimidazoliumchlorid (Luviquat FC 905)		-	-	-	0,5	0,5
Cremophor A 25		0,1	0,1	0,1	-	0,1
Luviquat Mono CP		-	-	-	0,4	-
Polyquaternium11		-	-	-	-	-
Biegefestigkeit (cN)		135	345	150	94	95
Klebrigkeit (Note 1 bis 5)		1	1	1-2	3	3
Halbseitentest (Note 1 = sehr gut bis 3):						
Naßkämmbarkeit		2-3	2	2-3	1	1
Festigung		1-2	1	2	2	2-3
Glanz des trockenen Haares		1	2	1-2	1-2	1-2

## Patentansprüche

1. Für die Verwendung in Haarstylingmitteln geeignete Polymere, erhältlich durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

(a) 5 bis 50 Gew.-% eines 1-Vinylimidazols oder eines quaternierten 1-Vinylimidazols,

(b) 20 bis 80 Gew.-% N-Vinylcaprolactam,

(c) 10 bis 60 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, und

(d) 0 bis 30 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, welches als Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 20°C aufweist,

und, sofern als Monomer (a) ein nicht quaternisiertes 1-Vinylimidazol eingesetzt wird, anschließende Quaterierung des Polymeren.

2. Polymere nach Anspruch 1, enthaltend als Monomere (a) 3-Methyl-1-vinyl-imidazoliumchlorid oder -methylsulfat.

3. Polymere nach Anspruch 1, enthaltend als Monomere (a) 3-Ethyl-1-vinyl-imidazoliummethylsulfat.

4. Polymere nach Anspruch 1, erhältlich durch Copolymerisation eines Monomergemisches aus

(a) 10 bis 30 Gew.-% eines mit Dimethylsulfat oder Diethylsulfat quaternierten 1-Vinylimidazols,

(b) 40 bis 60 Gew.-% N-Vinylcaprolactam, und

(c) 30 bis 50 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon.

5. Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend als Monomer (d) tert.-Butylacrylat.
- 5 6. Verwendung von Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Wirkstoffe in kosmetischen Zubereitungen.
7. Verwendung nach Anspruch 6 in haarkosmetischen Zubereitungen.
8. Verwendung von Polymeren nach Anspruch 6 oder 7 in Haarstyling-Mitteln mit Pflegeeigenschaften.
- 10 9. Verwendung nach Anspruch 5 in hautkosmetischen Zubereitungen.
10. Haarkosmetische Zubereitungen, enthaltend als Wirkstoffe Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 15 11. Haarkosmetische Zubereitungen nach Anspruch 10, in Form von Aerosolschäumen.
12. Haarkosmetische Zubereitungen nach Anspruch 10, in Form von Pumpschäumen.
13. Haarkosmetische Zubereitung nach Anspruch 10, in Form eines Gels.
- 20 14. Haarkosmetische Zubereitungen nach einem der Ansprüche 10 bis 13, enthaltend neben den Wirkstoff-Polymeren noch weitere in der Haarkosmetik übliche Polymere.
15. Haarkosmetische Zubereitungen nach einem der Ansprüche 10 bis 14, enthaltend die in der Haarkosmetik üblichen
- 25 Hilfsstoffe.
16. Hautkosmetische Zubereitungen, enthaltend als Wirkstoffe Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 9001

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,X	FR-A-2 715 841 (OREAL) 11.August 1995 * das ganze Dokument *	1-16	A61K7/06
	---		
A,D	EP-A-0 455 081 (BASF AG) 6.November 1991 * Ansprüche *	1-16	
	---		
A	EP-A-0 100 890 (BASF AG) 22.Februar 1984 * Ansprüche *	1-16	
	---		
A,D	EP-A-0 544 158 (BASF AG) 2.Juni 1993 * Ansprüche *	1-16	
	---		
A	EP-A-0 535 447 (HENKEL KGAA) 7.April 1993 * Ansprüche *	1-16	
	---		
A	WO-A-94 06403 (COLGATE PALMOLIVE CO) 31.März 1994 * Ansprüche *	1-16	
	----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>28.März 1996</b>	Prüfer <b>Sánchez García, J.M.</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

FPO FORM 1503 (03.82) (PM003)